

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-357025
 (43)Date of publication of application : 10.12.1992

(51)Int. Cl. B32B 7/02
 B32B 7/02
 B32B 9/00
 B32B 15/04

(21)Application number : 03-191063 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
 (22)Date of filing : 05.07.1991 (72)Inventor : MIYAZAKI MASAMI
 ANDO HIDEKAZU

(30)Priority

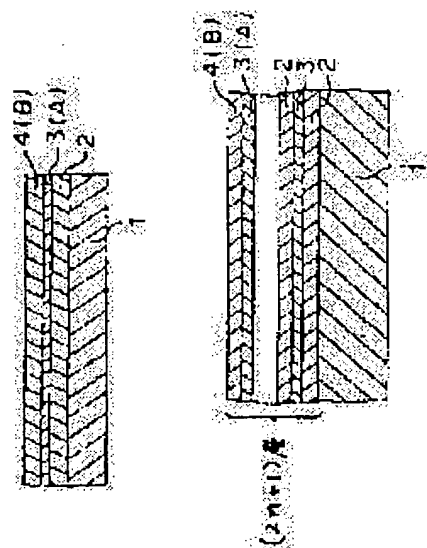
Priority number : 40217628 Priority date : 05.07.1990 Priority country : JP
 40232127 27.11.1990 JP

(54) HEAT RAY SCREENING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive to improve the humidity resistance of the film concerned by a method wherein film having low internal stress is used as oxide film in the heat ray screening film concerned produced by alternately laminating the oxide film and metal film onto a substrate.

CONSTITUTION: In heat ray screening film concerned produced by alternately laminating oxide film 2, metal film 3 and the oxide film to one another in $(2n+1)$ layers ($n \geq 1$) onto substrate 1 the oxide film B 4, which is formed on the opposite side of the farthest metal film A 3 from the substrate 1, has the internal stress of $1.14 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ or less. Further, the oxide film B 4, which is formed on the opposite side of the farthest metal film A 3 from the substrate, when seen from the substrate, is the film made of one layer or multiple layers, in which at least one layer is made of film mainly consisting of zinc oxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-357025

(43) 公開日 平成4年(1992)12月10日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 5	7188-4F		
	1 0 3	7188-4F		
9/00	A	7365-4F		
15/04	Z	7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数22(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-191063

(22) 出願日 平成3年(1991)7月5日

(31) 優先権主張番号 特願平2-176282

(32) 優先日 平2(1990)7月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平2-321273

(32) 優先日 平2(1990)11月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 宮崎 正英

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 安藤 英一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

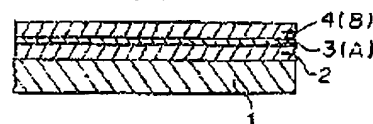
(54) 【発明の名称】 熱線遮断膜

(57) 【要約】

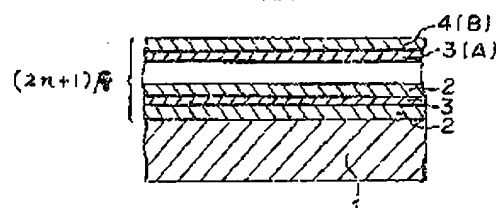
【目的】 脂溶性に優れた熱線遮断膜を提供する。

【構成】 基体1上に酸化物膜2、金属膜3、酸化物膜2、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ の熱線遮断膜において、基体からみて最も離れた酸化物膜4(B)を、 $1.1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内部応力を有する膜とする。

(a)



(b)



(2)

特開平4-357025

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に酸化亜鉛、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、 $1.1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内部応力を有することを特徴とする熱線遮断膜。

【請求項2】前記金属膜(A)はAgを主成分とする金属膜であることを特徴とする請求項1記載の熱線遮断膜。

【請求項3】前記酸化物膜(B)は酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する、単層膜又は多層膜であることを特徴とする請求項1記載の熱線遮断膜。

【請求項4】酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、CuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 33.88° 以上 35.00° 以下の膜であることを特徴とする請求項3記載の熱線遮断膜。

【請求項5】CuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 34.00° 以上 34.88° 以下の膜であることを特徴とする請求項4記載の熱線遮断膜。

【請求項6】前記酸化物膜(B)は、 $7.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内部応力を有する膜を含む少なくとも2層からなる多層膜であることを特徴とする請求項1記載の熱線遮断膜。

【請求項7】前記 $7.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内部応力を有する膜は、酸化銅を主成分とする膜であることを特徴とする請求項6記載の熱線遮断膜。

【請求項8】前記酸化物膜(B)は、 $7.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内部応力を有する酸化銅を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する多層膜であることを特徴とする請求項7記載の熱線遮断膜。

【請求項9】前記酸化物膜(B)以外の酸化物膜のうち少なくとも1層も $1.1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内部応力を有することを特徴とする請求項1記載の熱線遮断膜。

【請求項10】前記酸化物膜(B)を構成する複数の層のうち、基体から最も離れた層は、他の基体と積層するために介在させるプラスチック中間膜との接着力調整層であることを特徴とする請求項3記載の熱線遮断膜。

【請求項11】基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する1層又は多層からなる膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、熱線遮断膜のCuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 33.88° 以上 35.00° 以下であることを

特徴とする熱線遮断膜。

【請求項12】CuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 34.00° 以上 34.88° 以下であることを特徴とする請求項11記載の熱線遮断膜。

【請求項13】前記金属膜(A)はAgを主成分とする金属膜であることを特徴とする請求項11記載の熱線遮断膜。

【請求項14】前記酸化物膜(B)を構成する複数の層のうち、基体から最も離れた層は、他の基体と積層するために介在させるプラスチック中間膜との接着力調整層であることを特徴とする請求項11記載の熱線遮断膜。

【請求項15】基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化銅を主成分とする膜を少なくとも1層有する多層膜であることを特徴とする熱線遮断膜。

【請求項16】前記酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜と、酸化銅を主成分とする膜とが交互に積層された3層以上からなる多層膜を有することを特徴とする請求項15記載の熱線遮断膜。

【請求項17】前記酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜、酸化銅を主成分とする膜、酸化亜鉛を主成分とする膜、と交互に積層された3層、5層、7層、あるいは9層からなる多層膜を有することを特徴とする請求項16記載の熱線遮断膜。

【請求項18】前記酸化物膜(B)は、酸化銅を主成分とする膜、酸化亜鉛を主成分とする膜、酸化銅を主成分とする膜、と交互に積層された3層、5層、7層、あるいは9層からなる多層膜を有することを特徴とする請求項16記載の熱線遮断膜。

【請求項19】酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、CuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 33.88° 以上 35.00° 以下の膜であることを特徴とする請求項15記載の熱線遮断膜。

【請求項20】前記金属膜(A)はAgを主成分とする金属膜であることを特徴とする請求項15記載の熱線遮断膜。

【請求項21】前記酸化物膜(B)以外の酸化物膜のうち少なくとも1層も、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化銅を主成分とする膜を少なくとも1層有する多層膜であることを特徴とする請求項15記載の熱線遮断膜。

【請求項22】前記酸化物膜(B)を構成する複数の層のうち、基体から最も離れた層は、他の基体と積層するために介在させるプラスチック中間膜との接着力調整層であることを特徴とする請求項15記載の熱線遮断膜。

(3)

特開平4-357025

3

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐久性、特に耐温性や耐酸性の優れた熱線遮断膜に関する。

【0002】

【従来の技術】基体表面に酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順に積層した3層からなる膜、または酸化物膜、Ag膜、酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順次積層した5層からなる膜等の $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる膜は、Low-E (Low-Emissivity) 膜と呼ばれる熱線遮断膜であり、かかるLow-E膜を形成したガラスは、Low-Eガラスと呼ばれている。

【0003】これは、室内からの熱線を反射することにより室内の温度低下を防止できる機能ガラスであり、暖房負荷を軽減する目的でおもに寒冷地で用いられている。また、太陽熱の熱線遮断効果も有するため、自動車の窓ガラスにも採用されている。透明でありかつ導電性を示すため、電磁遮蔽ガラスとしての用途もある。導電性プリント等からなるバスバー等の通電加熱手段を設ければ、通電加熱ガラスとして用いることができる。

【0004】おもなLow-Eガラスとしては、ZnO/Ag/ZnO/ガラスという膜構成を有するものがあげられる。しかし、このような膜では、耐擦傷性、化学的安定性などの耐久性に欠けるため、単板で使うことができず、合わせガラスまたは複層ガラスにする必要があった。特に耐温性にも問題があり、空気中の湿度や合わせガラスとする場合の中間膜に含まれる水分により、白色斑点や白濁を生じる。また、ZnOは耐酸性も不十分であるため、空気中の酸性物質によって劣化する不安があった。このようなことから、単板での保管やハンドリングに注意を要していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術が有していた上記の欠点を解決し、耐久性、特に耐温性や耐酸性の優れた熱線遮断膜を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願の第1発明は、上述の課題を解決すべくなされたものであり、基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、 $1.1 \times 10^{-6} \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内層応力を有することを特徴とする熱線遮断膜を提供するものである。

【0007】本願の第2発明は、上述の課題を解決すべくなされたものであり、基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱

4

線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する1層又は多層からなる膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、該熱線遮断膜のCuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 33.88° 以上 35.00° 以下であることを特徴とする熱線遮断膜を提供するものである。

【0008】本願の第3発明は、上述の課題を解決すべくなされたものであり、基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化銅を主成分とする膜を少なくとも1層有する多層膜であることを特徴とする熱線遮断膜を提供するものである。

【0009】以下に第1発明および第2発明における酸化物膜(B)について説明する。

【0010】上述のように、従来のLow-Eガラス(膜構成: ZnO/Ag/ZnO/ガラス)の場合、単板で室内設置すると、空気中の湿気により白色斑点や白濁を生じる。白色斑点や白濁の存在する膜を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより、膜の表面にひびわれやしわの存在、及び膜の剥離の存在が確認された。

【0011】この膜の剥離部について、AgおよびZnの各元素について元素分析を行なったところ、Agは剥離の有無にかかわらずほぼ一定量存在するのに対して、Znは剥離部で検出量がほぼ半分になっていた。つまり、剥離は最上層のZnO層とAg層の界面でおこっていることがわかった。

【0012】次に、耐温試験(50℃、相対湿度95%雰囲気中、6日間放置)前後の試料をCuK α 線を用いたX線回折法で調べた。六方晶酸化亜鉛の(002)回折線、立方晶Agの(111)回折線について、回折角 2θ (ピークの重心位置)、結晶面間隔d、積分値I、W、をそれぞれ表1に示す。

【0013】X線回折法におけるピークのずれの程度により内部応力による格子歪の程度を検出することができる。ZnO(b)/Ag/ZnO(a)/ガラスという試料の場合、最上層のZnO(b)によるピークが、ZnO(a)によるピークの5~15倍の強さで検出されるため、試料全体におけるX線回折法のZnOのピークは、若干ZnO(a)による影響があるかもしれないが、ほとんど最上層の六方晶ZnO(b)によるピークと考えると良い。

【0014】

【表1】

(4)

特開平4-357025

5

6

	ZnOの002回折線		Agの111回折線	
	耐湿試験前	耐湿試験後	耐湿試験前	耐湿試験後
2θ(deg.)	33.78	33.91	38.09	38.09
d(Å)	2.650	2.641	2.861	2.861
I. W. (deg.)	0.510	0.623	0.977	0.675

【0015】表1より、耐湿試験前のLow-E膜のZnOの(002)回折線は、ZnO粉末の $2\theta = 34.44^\circ$ と比較するとかなり位置がずれている。これは、結晶歪の存在を示唆している。この結晶歪は、膜の内部応力によるものと考えられる。耐湿試験前サンプルでは、結晶面間隔 $d_{002} = 2.350 \text{ \AA}$ となっており、ZnO粉末の $d_{002} = 2.602 \text{ \AA}$ と比較すると1.8%大きい。このことから、結晶がかなり大きな圧縮応力を受けていることがわかる。耐湿試験後のサンプルでは、 $d_{002} = 2.641 \text{ \AA}$ となっており、やや結晶歪が小さくなっている。これは、最上層の六方晶ZnOの内部応力が、ひび、しわ、剥離により一部緩和されたことと対応している。

【0016】Agの(111)回折線に関しては、耐湿試験後の積分幅が小さくなっていることから、耐湿試験を施すことにより、Agが粒成長すると考えられる。

【0017】つまり、白濁発生のメカニズムは、最上層のZnO膜が内部応力に耐えきれず、Ag膜との界面から剥離、破損し、次に銀の劣化、即ち粒径が増大し、かかる破損した表面および大きな銀粒子により光が散乱されて白濁して見えるものと考えられる。表1の例では、内部応力は圧縮応力であるが、内部応力には圧縮応力と引張応力の2種類があり、いずれも膜破損の原因となると考えられる。以上のことから、本発明は、湿気による白濁を抑えるためには、最上層ZnO膜の内部応力低減が有効であることを見出した。

【0018】図1に本発明の熱線遮断膜の代表例の断面図を示す。図1(a)は、3層からなる熱線遮断膜の断面図、図1(b)は、 $(2n+1)$ 層からなる熱線遮断膜の断面図である。1は基体、2は酸化物質膜、3は金属膜、4は内部応力の低い酸化物質膜(B)である。本発明における基体1としては、ガラス板の他、プラスチック等のフィルムや板も使用できる。

【0019】酸化物質膜(B)は、内部応力が $1.1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の膜であれば良く、特に限定されない。膜の内部応力は、膜の成膜条件により大きく異なり、低内部応力の膜を成膜するときは、成膜条件を精密に制御する必要がある。膜の内部応力を低減化できる傾向を示す方法としては、成膜時(特にスパッタリング法による場合)の成膜雰囲気中の圧力(スパッタ圧力)を高くする、成膜中に基板加熱を施す等、成膜条件を変える方法や、成膜後に加熱処理を施す方法等が挙げられる。それぞれの具体的な条件は、成膜装置に応じて選べばよく特に限

定されない。

【0020】酸化物質膜(B)の膜材料としては、特に限定されない。1層でもよいし、多層でもよい。例えば、本発明の熱線遮断膜を内側にしてプラスチック中間膜を介してもう1枚の基体と積層して合わせガラスとする場合に、かかるプラスチック中間膜との接着力の調整、もしくは、耐久性向上の目的で中間膜と接する層として、100Å以下の酸化物質膜(例えば、酸化クロム膜)を形成する場合があるが、このような膜を含めて2層以上の構成とすることもできる。

【0021】酸化物質膜(B)を構成する具体的な膜としては、特に限定されない。例えば、ZnOを主成分とする膜、SnO₂を主成分とする膜、TiO₂を主成分とする膜、これらの2種以上を含む積層膜などが挙げられる。これらの膜に、酸化状態で Zn^{2+} よりイオン半径の小さい他の元素を添加すると、成膜条件によりかなりのパラツキがあるが、その膜の内部応力を低減できる傾向がある。

【0022】特に、酸化物質膜(B)を構成するZnO膜に関しては、上述のように、六方晶酸化亜鉛の内部応力と、CuK α 線を用いたX線回折による回折角 2θ (重心位置)とがほぼ対応している。酸化亜鉛を主成分とする膜の結晶系は六方晶である。本発明の熱線遮断膜の耐久性向上のためには、熱線遮断膜のCuK α 線を用いたX線回折において、六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)が 33.88° から 35.00° の間の値、特に、 34.00° から 34.98° の値であることが好ましい。回折角 2θ が 34.44° 以下の値は、圧縮応力、 34.44° 以上の値は、引張応力を示す。

【0023】ZnO膜に、酸化状態で Zn^{2+} よりイオン半径の小さい他の元素を添加(ドーブ)する場合にも、成膜条件により異なるが、内部応力を低減できる傾向があり、かかる元素としては、Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Cr等が挙げられる。従ってこれらのうちから少なくとも1種をドーブしたZnOを主成分とする膜も、ZnO膜と同様に使用できる。ドーブ量は、Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Crのうち少なくとも1種を、Znとの合計量に対して、原子比で10%以上としても、内部応力低減効果は変わらないことが多いので、10%以下程度で十分である。このような、他の元素をドーブしたZnO膜についても、六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)に関して、

(5)

特開平4-357025

ZnO膜と同様のことがいえる。

【0024】酸化物膜(B)の膜厚は、特に限定されないが、熱線遮断膜全体の色調、可視光透過率を考慮すると、200～700Åが望ましい。

【0025】酸化物膜(B)を酸素含有雰囲気中で反応性スパッタリングにより成膜する場合は、金属膜(A)の酸化を防ぐために、まず金属膜(A)上に酸素の少ない雰囲気中で薄い金属膜もしくは酸化不十分な金属酸化物膜を形成するのが望ましい。この薄い金属膜は、酸化物膜(B)の成膜中に酸化されて酸化物膜となる。従って上述の酸化物膜(B)の好ましい膜厚は、かかる薄い金属膜が酸化されてできた酸化物膜の膜厚も含んだ膜厚である。本明細書において、金属膜3上に形成する酸化物膜に関しても、同様である。

【0026】酸化物膜(B)としては、高内部応力の膜と低内部応力の膜を組み合わせて2層以上の構成とした多層膜を用いることもできる。低内部応力の膜としては、成膜条件によるが、比較的、 $7.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の内部応力の低い膜が形成しやすい。SnO₂膜が挙げられる。具体的な例としては、ZnO/SnO₂/ZnOや、SnO₂/ZnO/SnO₂のような3層系や、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnOのような5層系、あるいは*

*同様に交互に積層した7層系、9層系など、ZnO膜と、SnO₂膜を交互に積層したものが挙げられる。

【0027】この場合、これらの積層膜を有する酸化物膜(B)全体の内部応力が、 $1.1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であればよく、必ずしも酸化亜鉛のX線回折の回折角が上述の値でなくともよい。もちろんZnO膜も内部応力が低く、酸化亜鉛のX線回折の回折角が上述の範囲内であれば、なお好ましい。

【0028】このように、酸化物膜(B)として高内部応力の膜と低内部応力の膜を組み合わせて2層以上の構成とした多層膜を用いる場合、合計200～700Åであれば積層数及び1層の膜厚は、装置に応じて選べばよく特に限定されない。また、各層の膜厚がそれぞれ異なっても良い。

【0029】酸化物膜(B)1層(450Å)の内部応力、および、ガラス/ZnO(450Å)/Ag(100Å)の上に同様の酸化物膜(B)(450Å)をスパッタリング法により形成した熱線遮断膜の六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角2θ(重心位置)と、かかる熱線遮断膜の耐湿性の関係を表2に示す。

【0030】

【表2】

	酸化物膜(B) 450Å		酸化物膜(B)/Ag/ZnO/ガラス 450Å 100Å 450Å	
	材 料	内部応力 ¹ (dyn/cm ²)	InOの002回折線 回折角2θ(deg.)	耐湿性
1	ZnO	1.5×10^{10}	33.78	×
2	ZnO	1.0×10^{10}	33.89	△
3	ZnO	6.3×10^9	34.10	○
4	ZnO	1.0×10^9	34.42	○
5	AlドーパZnO	6.2×10^9	34.10	○
6	BドーパZnO	9.5×10^9	33.89	○
7	SiドーパZnO	7.8×10^9	33.99	○
8	TiドーパZnO	4.6×10^9	34.21	○
9	CrドーパZnO	6.1×10^9	34.12	○
10	MgドーパZnO	7.9×10^9	33.99	○
11	SnドーパZnO	6.7×10^9	34.18	○
12	InO/SnO ₂ /ZnO /SnO ₂ /ZnO	9.2×10^9	—	○

¹ 内部応力はすべて圧縮応力

【0031】耐湿性は、50℃、相対湿度95%の雰囲気中に6日間放置するという試験を行い、評価した。評価基準は、膜の端部付近に白濁がなく、直径1mm以上の白色斑点が現れなければ○、膜の端部付近に白濁がなく、直径1～2mmの白色斑点が現れたものを△、膜の

端部付近に白濁が現れたもの、又は直径2mm以上の白色斑点が現れたものを×とした。Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Crのドーパ量は、すべて、Znとの総量に対して原子比で4%である。

【0032】サンプル2は、サンプル1より、成膜時の

(6)

特開平4-357025

9

雰囲気圧力を高くしたものの、サンプル3は、サンプル1より、成膜時の基板温度を高くしたものの、サンプル4は、成膜した後に加熱したものである。表2より、熱線遮断膜の耐湿性は、膜材料や、単層、多層によらず、内部応力や、ZnOの(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)によることがわかる。

【0033】次に、本願の第3発明における酸化物膜(B)について説明する。酸化物膜(B)として、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層と、酸化錫を主成分とする膜を少なくとも1層有する多層膜を用いると、耐酸性に優れた熱線遮断膜を実現できる。酸化錫は、耐酸性に優れ、屈折率等の光学的性質は酸化亜鉛とほぼ等しいので、このように従来の酸化亜鉛膜の一部を酸化錫で置換することにより、光学性能は維持したまま、従来より耐酸性に優れた酸化物膜(B)を構成できる。一方、スパッタリング法、特に直流スパッタリング法により成膜する際、酸化亜鉛膜は、酸化錫より高速で成膜できる為、上記耐酸性と成膜速度とを考慮しながら、酸化物膜(B)の膜構成および膜厚を決めれば良い。

【0034】酸化物膜(B)の膜厚は、特に限定されないが、熱線遮断膜全体の色調、可視光透過率を考慮すると、200~700Åが望ましい。積層数及び1層の膜厚は、装置に応じて選べば良く特に限定されない。また、各層の膜厚がそれぞれ異なっても良い。

【0035】酸化亜鉛は、薄い膜に分割して酸化亜鉛1層の膜厚を薄くしたほうが、膜の周辺からの酸の影響に耐えやすい。したがって、具体的な膜構成としては、ZnO/SnO₂/ZnOや、SnO₂/ZnO/SnO₂のような3層系や、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnOや、SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂のような5層系、あるいは同様に交互に積層した7層系、9層系などのように構成して、酸化亜鉛1層の膜厚を200Å以下、好ましくは180Å以下とするのが良い。特に好ましくは100Å以下として上記5層系で構成するのが望ましい。成膜時の生産性を考慮すると、各層の成膜速度に比例した膜厚に調整して全体で450Å程度の上記5層系の積層膜が好ましい。

【0036】かかる酸化物膜(B)は、さらに内部応力が 1.1×10^{10} dyn/cm²以下であればより好ましい。酸化亜鉛の内部応力が低ければ、膜の周辺からの酸の影響によっても膜が剥れにくくなるので、耐酸性および上述の耐湿性の点からも、酸化亜鉛の内部応力が低いことが好ましく、X線回折法による酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)が33.88°から35.00°の間の値、特に、34.06°から34.88°の値であれば、なお好ましい。

【0037】酸化物膜(B)以外の酸化物膜2の材料は、特に限定されない。ZnO、SnO₂、TiO₂、これらの2種以上を含む積層膜、これらに他の元素を添加した膜等が使用できるが、さらに、生産性を考慮する

10

と、ZnO、SnO₂、ZnO-SnO₂を交互に2層以上積層させた膜、Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Crのうち少なくとも一つをZnとの総量に対し合計10原子%以下添加したZnO膜が好ましい。

【0038】色調、可視光透過率を考慮すると、酸化物膜2は200Å~700Åであることが望ましい。積層膜の場合、合計200Å~700Åであればよく、それぞれの層の膜厚は限定されない。特に、酸化物膜、金属膜、酸化物膜、金属膜、酸化物膜、という5層構成、あるいは5層以上の膜構成の熱線遮断膜の場合、最外層の酸化物膜(B)以外の酸化物膜2も内部応力が 1.1×10^{10} dyn/cm²以下の膜を用いることが望ましい。

【0039】本発明における金属膜3としては、Ag、またはAu、Cu、Pdのうちの少なくとも一つを含むAgを主成分とする膜などの、熱線遮断性能を有する膜が使用できる。金属膜3は、かかる熱線遮断性能を有する金属膜の他に、各種の機能を有する金属膜を有していてもよい。例えば、熱線遮断性能を有する金属膜と酸化物膜(B)や酸化物膜2との間の接着力を調整する金属層や、熱線遮断性能を有する金属膜からの金属の拡散防止機能を有する金属層等が挙げられる。これらの機能を有する金属層を構成する金属の例としては、Zn、Al、Cr、W、Ni、Tiや、これらのうち2種以上の金属の合金等が挙げられる。

【0040】これらの金属層を含む金属膜3全体の膜厚としては、熱線遮断性能及び可視光透過率等のかねあいを考慮して、50Å~150Å、特に100Å程度が適当である。

【0041】

【作用】酸化物膜(B)として 1.1×10^{10} dyn/cm²以下の低内部応力の膜を用いることにより従来の熱線遮断膜に比べて耐湿性が著しく改善される。これは、酸化物膜の低内部応力化により、酸化物膜が破損しにくくなり、湿気による劣化が抑えられるためと考えられる。また、酸化物膜(B)に、酸化錫を主成分とする膜を導入することにより、耐酸性が向上する。

【0042】

【実施例】

(実施例1) 直流スパッタリング法により、ガラス基板上に、Ar:O₂=2:8の 6.5×10^{-3} Torrの雰囲気中で、AlをZnとの総量に対してAlを3.0原子%含む金属をターゲットとして、AlドープZnO膜を450Å形成し、次いで、Arのみの 6.5×10^{-3} Torrの雰囲気中で、Agをターゲットとして、Ag膜を100Å形成し、次いで雰囲気を変えずに、AlをZnとの総量に対して3.0原子%添加した金属をターゲットとして、20Å程度のごく薄いAlドープZn膜を形成し、最後に、Ar:O₂=2:8の 6.5×10^{-3} Torrの雰囲気中で、AlをZnとの総量に対して3.0原子%添加した金属をターゲットとして、上記Ag膜上にAlドープZnO膜

(7)

特開平4-357025

11

を形成した。

【0043】A1ドーピングZnO膜の成膜中に、A1ドーピングZn膜が酸化雰囲気中で酸化されてA1ドーピングZnO膜となったので、Ag膜上に形成されたA1ドーピングZnO膜の総膜厚は、450 Åであった。成膜中の基板温度は室温、スパッタ電力密度は、A1ドーピングZnO膜の成膜時には2.7W/cm²、Ag膜の成膜時には、0.7W/cm²であった。

【0044】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnOの(002)回折線の回折角2θ(重心位置)は34.12°であった。同様の条件で作製したA1ドーピングZnO膜1層(450 Å)の内部応力は5.2×10⁹ dyn/cm²であった。

【0045】上記熱線遮断膜について、50℃、相対湿度95%の雰囲気中に6日間放置するという耐湿試験を行なった。耐湿試験後の外観は、ごく微小の斑点は見られたものの、目立った白色斑点及び白濁は観察されず良好であった。耐湿試験後の膜表面のSEM写真において、膜表面に、ひびわれ、しわ、剥離はほとんど観察されなかった。

【0046】上記熱線遮断膜を形成したガラスを、膜を内側に、プラスチック中間膜を介してもう1枚のガラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガラスについても同様の耐湿試験を行った。耐湿試験14日目でも白濁や斑点は全く生じていなかった。

【0047】(実施例2) RFスパッタリング法により、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、A1ドーピングZnO膜をそれぞれ450 Å、100 Å、450 Åの膜厚で、順次積層させて、熱線遮断膜を作成した。ターゲットは、それぞれ、ZnO、Ag、Al:O₂を含むZnO(ZnO 98重量%、Al:O₂ 2重量%)を用い、Arガスによりスパッタリングをおこなった。スパッタ圧力は1.8×10⁻³ Torr、基板温度は室温、RFスパッタ電力密度は3W/cm²であった。

【0048】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnOの(002)回折線の回折角2θ(重心位置)は34.00°であった。上記と同様の条件で作製したA1ドーピングZnO膜の内部応力は6.2×10⁹ dyn/cm²であった。以上の膜について、上記(実施例1)と同様の耐湿試験を行なった。試験後の膜は、ごく微小の斑点は存在するが、目立った白色斑点及び白濁は見られず、耐湿性は良好であった。

【0049】(実施例3) 上記実施例2と同様の方法により、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/ガラスという膜構成のLow-E膜を作製した。Agは100 Å、Agとガラスの間のZnOは450 Å、Agの上のZnOおよびSnO₂膜はいずれも90 Åであった。ZnO及びAgはZnO及びAgターゲットをArガスでスパッタリングし、SnO₂はSnO₂ターゲットをAr、O₂混合ガスでスパッタリングして得た。スパッタ圧力、基

12

板温度、ZnO及びAg成膜の際のスパッタ電力は上記実施例と同様である。SnO₂成膜の際にはスパッタ電力密度は1W/cm²、Ar:O₂ガス流量比は8:2であった。

【0050】上記と同様の条件で作製した、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO膜の内部応力は9.2×10⁹ dyn/cm²であった。ここで得た熱線遮断膜の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0051】(実施例4) 上記実施例3と同様の方法により、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/ガラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100 Å、ZnOおよびSnO₂膜はいずれも1層90 Åであった。ターゲット及びスパッタリングガス、スパッタ圧力、基板温度、パワー密度は実施例3と同様であった。

【0052】この条件で作製した、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO膜の内部応力は9.2×10⁹ dyn/cm²であった。得られた熱線遮断膜の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0053】(実施例5) 上記実施例2と同様の方法により、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、ZnO膜をそれぞれ、450 Å、100 Å、450 Åの膜厚で、順次積層させた。ターゲットは、ZnO、Agを用い、Arガスによりスパッタリングをおこなった。スパッタ圧力、基板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様である。成膜後の膜をN₂雰囲気中400℃で1時間加熱処理をおこなった。

【0054】加熱処理後の熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnO(002)回折線の回折角2θ(重心位置)は34.42°であった。この熱線遮断膜の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0055】(比較例1) 上記実施例と同様の方法により、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、ZnO膜のそれぞれ450 Å、100 Å、450 Åの膜厚で、順次積層させた。ターゲットは、ZnO、Agを用い、Arガスによりスパッタリングをおこなった。スパッタ圧力、基板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様である。

【0056】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnO(002)回折線の回折角2θ(重心位置)は33.78°であった。この条件で作製したZnO膜の内部応力は1.5×10⁹ dyn/cm²であった。

【0057】耐湿試験後の熱線遮断膜は、全面がうすく白濁しており、直径1mm以上のはっきりした白色斑点もかなり見られた。耐湿試験後のSEM写真によれば、膜表面全体にわたって、ひびわれがひろがっており、膜の破損が著しいことがわかった。

【0058】上記熱線遮断膜を形成したガラスを、膜を内側に、プラスチック中間膜を介してもう1枚のガラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガラスについても同様の耐湿試験を行った。耐湿試験14

(8)

特開平4-357025

13

目には白濁や斑点がはっきり認められた。

【0059】(実施例6) Zn、Sn、Agの金属ターゲットをそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン雰囲気中で直流スパッタリング法により、SnO₂膜、ZnO膜は酸素含有雰囲気中で反応性直流スパッタリング法により、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/ガラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100Å、ZnO、SnO₂はいずれも1層90Åであった。かかる熱線遮断膜付きガラスの可視光線透過率は86%、エミッシビティは0.06であった。

【0060】この熱線遮断膜付きガラスを1規定の塩酸に浸漬するという耐酸性試験を行った。浸漬後2分までは変化がなかったが、3分後には、膜の端から一部茶色っぽく変色しはじめ、5分後には、膜の一部に剥離している箇所が見られた。

【0061】(比較例2) Zn、Agの金属ターゲットをそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン雰囲気中で直流スパッタリング法により、ZnO膜は酸素含有雰囲気中で反応性直流スパッタリング法により、ZnO/Ag/ZnO/ガラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100Å、ZnOは450Åであった。かかる熱線遮断膜付きガラスの可視光線透過率は86%、エミッシビティは0.06であった。

【0062】この熱線遮断膜付きガラスを1規定の塩酸に浸漬するという耐酸性試験を行った。浸漬直後から膜が剥離し始め、5分後には、熱線遮断膜が全部ガラスから剥離し、消失した。

【0063】

14

【発明の効果】本発明による熱線遮断膜は、耐湿性および耐酸性が著しく改善されている。このため、単板での取扱が容易になると考えられる。また単板での室内長期保存の可能性も実現する。さらに、自動車用、建築用熱線遮断ガラスの信頼性向上につながる。又、合わせガラスとした際にも中間膜に含有している水分によって劣化することがないので、自動車用、建築用等の合わせガラスの耐久性が向上する。

【0064】本発明の熱線遮断膜は、金属膜を有しているため、熱線遮断性能とともに導電性もある。従って、本発明の熱線遮断膜は、この導電性を利用して、種々の技術分野に使用できる。例えば、エレクトロニクス分野においては、電極として(太陽電池の電極などにも使用できる)、また、遠電加熱窓においては、発熱体として、あるいは、窓や電子部品においては、電磁波遮蔽膜として、使用できる。場合によっては、本発明の熱線遮断膜は、基体の上に、各種の機能を有する膜を介して形成することもできる。このような場合には、本発明の熱線遮断膜の各膜の最適膜厚を選択するなどにより、その用途に応じて、光学性能を調節することができる。

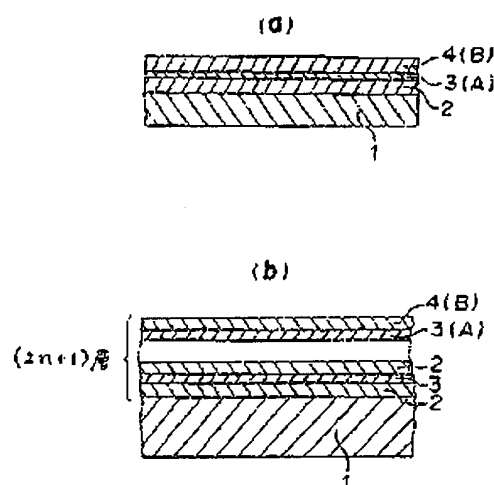
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による熱線遮断膜をガラス上に形成した熱線遮断ガラスの一例の断面図

【符号の説明】

- 1 基体
- 2 酸化物膜
- 3 金属膜
- 4 酸化物膜(B)

【図1】



特開平4-357025

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成11年(1999)8月3日

【公開番号】特開平4-357025
 【公開日】平成4年(1992)12月10日
 【年道号数】公開特許公報4-3571
 【出願番号】特願平3-191063
 【国際特許分類第6版】

B32B 7/02 105
 103
 9/00
 15/04

【F1】

B32B 7/02 105
 103
 9/00 A
 15/04 Z

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】熱線遮断膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、該熱線遮断膜のCuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の (002) 回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 33.88° 以上 35.00° 以下であることを特徴とする熱線遮断膜。

【請求項2】CuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の (002) 回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 34.00° 以上 34.88° 以下である請求項1記載の熱線遮断膜。

【請求項3】前記金属膜(A)はAgを主成分とする金属膜である請求項1または2記載の熱線遮断膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐久性、特に耐湿性や耐酸性の優れた熱線遮断膜に関する。

【0002】

【従来の技術】基体表面に酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順に積層した3層からなる膜、または酸化物膜、Ag膜、酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順次積層した5層からなる膜等の $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる膜は、Low-E(Low-Emissivity)膜と呼ばれる熱線遮断膜であり、かかるLow-E膜を形成したガラスは、Low-Eガラスと呼ばれている。

【0003】これは、室内からの熱線を反射することにより室内の温度低下を防止できる機能ガラスであり、暖房負荷を軽減する目的でもにも寒冷地で用いられている。また、太陽熱の熱線遮断効果も有するため、自動車の窓ガラスにも採用されている。透明でありかつ導電性を示すため、電磁遮蔽ガラスとしての用途もある。導電性プリント等からなるバスバー等の通電加熱手段を設ければ、通電加熱ガラスとして用いることができる。

【0004】おもなLow-Eガラスとしては、ZnO/Ag/ZnO/ガラスという膜構成を有するものが挙げられる。しかし、このような膜では、耐擦傷性、化学的安定性などの耐久性に欠けるため、単板で使うことができず、合わせガラスまたは複層ガラスにする必要があった。

【0005】特に耐湿性にも問題があり、空気中の湿度や合わせガラスとする場合の中間膜に含まれる水分により、白色斑点や白濁を生じる。また、ZnOは耐酸性も不十分であるため、空気中の酸性物質によって劣化する不安があった。このようなことから、単板での保管やハンドリングに注意を要していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術が有していた上記の欠点を解決し、耐久性、特に耐

特開平4-357025

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成11年(1999)8月3日

【公開番号】特開平4-357025

【公開日】平成4年(1992)12月10日

【年追号数】公開特許公報4-3571

【出願番号】特願平3-191063

【国際特許分類第6版】

B32B 7/02 105

103

9/00

15/04

【F1】

B32B 7/02 105

103

9/00

15/04

A

Z

【手続補正音】

【提出日】平成10年7月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】熱線遮断膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、該熱線遮断膜のCuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の (002) 回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 33.88° 以上 35.00° 以下であることを特徴とする熱線遮断膜。

【請求項2】CuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の (002) 回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 34.00° 以上 34.88° 以下である請求項1記載の熱線遮断膜。

【請求項3】前記金属膜(A)はAgを主成分とする金属膜である請求項1または2記載の熱線遮断膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐久性、特に耐湿性や耐酸性の優れた熱線遮断膜に関する。

【0002】

【従来の技術】基体表面に酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順に積層した3層からなる膜、または酸化物膜、Ag膜、酸化物膜、Ag膜、酸化物膜を順次積層した5層からなる膜等の $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる膜は、Low-E(Low-Emissivity)膜と呼ばれる熱線遮断膜であり、かかるLow-E膜を形成したガラスは、Low-Eガラスと呼ばれている。

【0003】これは、室内からの熱線を反射することにより室内の温度低下を防止できる機能ガラスであり、暖房負荷を軽減する目的でも寒い地域で用いられている。また、太陽熱の熱線遮断効果も有するため、自動車の窓ガラスにも採用されている。透明でありかつ導電性を示すため、電磁遮蔽ガラスとしての用途もある。導電性プリント等からなるバスバー等の通電加熱手段を設ければ、通電加熱ガラスとして用いることができる。

【0004】おもなLow-Eガラスとしては、ZnO/Ag/ZnO/ガラスという膜構成を有するものが挙げられる。しかし、このような膜では、耐腐蝕性、化学的安定性などの耐久性に欠けるため、単板で使うことができず、合わせガラスまたは複層ガラスにする必要があった。

【0005】特に耐湿性にも問題があり、空気中の湿度や合わせガラスとする場合の中間膜に含まれる水分により、白色斑点や白濁を生じる。また、ZnOは耐酸性も不十分であるため、空気中の酸性物質によって劣化する不安があった。このようなことから、単板での保管やハンドリングに注意を要していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術が有していた上記の欠点を解決し、耐久性、特に耐

特開平4-357025

湿性や耐酸性の優れた熱線遮断膜を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の課題を解決すべくなされたものであり、基体上に酸化物膜、金属膜、酸化物膜、と交互に積層された $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ からなる熱線遮断膜において、基体から見て、基体から最も離れた金属膜(A)の反対側に形成された酸化物膜(B)は、酸化亜鉛を主成分とする膜を少なくとも1層有する膜であり、酸化亜鉛の結晶系が六方晶であり、該熱線遮断膜のCuK α 線を用いたX線回折法による六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)の値が 33.88° 以上 35.00° 以下であることを特徴とする熱線遮断膜を提供する。

【0008】以下に酸化物膜(B)について説明する。

【0009】上述のように、従来のLow-Eガラス(構成: $ZnO/Ag/ZnO/ガラス$)の場合、単板で室内設置すると、空気中の湿気により白色斑点や白濁を生じる。

【0010】白色斑点や白濁の存在する膜を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより、膜の表面にひびわれやしわの存在、及び膜の剥離の存在が確認された。

*【0011】この膜の剥離部について、AgおよびZnの各元素について元素分析を行ったところ、Agは剥離の有無にかかわらずほぼ一定量存在するのに対して、Znは剥離部で検出量がほぼ半分になっていた。つまり、剥離は最上層のZnO層とAg層の界面で起きていることがわかった。

【0012】次に、耐湿試験(50℃、相対湿度95%雰囲気中、6日間放置)前後の試料をCuK α 線を用いたX線回折法で調べた。六方晶酸化亜鉛の(002)回折線、立方晶Agの(111)回折線について、回折角 2θ (ピークの重心位置)、結晶面間隔d、積分幅I、W、をそれぞれ表1に示す。

【0013】X線回折法におけるピークのずれの程度により内部応力による格子歪の程度を検出することができる。ZnO(b)/Ag/ZnO(a)/ガラスという試料の場合、最上層のZnO(b)によるピークが、ZnO(a)によるピークの5~15倍の強さで検出されるため、試料全体におけるX線回折法のZnOのピークは、若干ZnO(a)による影響があるかもしれないが、ほとんど最上層の六方晶ZnO(b)によるピークと考えてよい。

【0014】

【表1】

	ZnOの002回折線		Agの111回折線	
	耐湿試験前	耐湿試験後	耐湿試験前	耐湿試験後
2θ (deg.)	33.78	33.91	38.09	38.09
d (Å)	2.660	2.641	2.361	2.361
I, W. (deg.)	0.510	0.623	0.977	0.675

【0015】表1より、耐湿試験前のLow-E膜のZnOの(002)回折線は、ZnO粉末の $2\theta = 34.44^\circ$ と比較するとかなり位置がずれている。これは、結晶歪の存在を示唆している。この結晶歪は、膜の内部応力によるものと考えられる。耐湿試験前サンプルでは、結晶面間隔 $d_{002} = 2.650 \text{ Å}$ となっており、ZnO粉末の $d_{002} = 2.602 \text{ Å}$ と比較すると1.8%大きい。このことから、結晶がかなり大きな圧縮応力を受けていることがわかる。耐湿試験後のサンプルでは、 $d_{002} = 2.641 \text{ Å}$ となっており、やや結晶歪が小さくなっている。これは、最上層の六方晶ZnOの内部応力が、ひび、しわ、剥離により一部緩和されたことと対応している。

【0016】Agの(111)回折線に関しては、耐湿試験後の積分幅が小さくなっていることから、耐湿試験を施すことにより、Agが粒成長すると考えられる。

【0017】つまり、白濁発生のメカニズムは、最上層のZnO膜が内部応力に耐えきれず、Ag膜との界面から剥離、破損し、次に銀の劣化、即ち粒径が増大し、か

かる破損した表面および大きな銀粒子により光が散乱されて白濁して見えるものと考えられる。表1の例では、内部応力は圧縮応力であるが、内部応力には圧縮応力と引張応力の2種類があり、いずれも膜破損の原因となると考えられる。以上のことから、湿気による白濁を抑えるためには、最上層ZnO膜の内部応力低減が有効であることを見出した。

【0018】図1に本発明の熱線遮断膜の代表例の断面図を示す。図1(a)は、3層からなる熱線遮断膜の断面図。図1(b)は、 $(2n+1)$ 層からなる熱線遮断膜の断面図である。1は基体、2は酸化物膜、3は金属膜、4は内部応力の低い酸化物膜(B)である。本発明における基体1としては、ガラス板の他、プラスチック等のフィルムや板も使用できる。

【0019】酸化物膜(B)の内部応力は、成膜条件により大きく異なり、低内部応力の膜を成膜するときには、成膜条件を精密に制御する必要がある。膜の内部応力を低減化できる傾向を示す方法としては、成膜時(特にスパッタリング法による場合)の成膜雰囲気中の圧力(スパ

- 第2 -

特開平4-357025

ッタ圧力)を高くする、成膜中に基板加熱を施す等、成膜条件を変える方法や、成膜後に加熱処理を施す方法等が挙げられる。それぞれの具体的な条件は、成膜装置に応じて選べばよく特に限定されない。

【0020】酸化物膜(B)の膜材料としては、特に限定されない。1層でもよいし、多層でもよい。例えば、本発明の熱線遮断膜を内側に被覆したプラスチック中間膜を介してもう1枚の基板と積層して合わせガラスとする場合に、かかるプラスチック中間膜との接着力の調整、もしくは、耐久性向上の目的で中間膜と接する層として、100Å以下の酸化物膜(例えば、酸化クロム膜)を形成する場合があるが、このような膜を含めて2層以上の構成とすることもできる。

【0021】酸化物膜(B)を構成する具体的な膜としては、特に限定されない。例えば、ZnOを主成分とする膜、SnO₂を主成分とする膜、TiO₂を主成分とする膜、これらの2種以上を含む積層膜などが挙げられる。これらの膜に、酸化状態でZn²⁺よりイオン半径の小さい他の元素を添加すると、成膜条件によりかなりのバラツキがあるが、その膜の内部応力を低減できる傾向がある。

【0022】特に、酸化物膜(B)を構成するZnO膜に関しては、上述のように、六方晶酸化亜鉛の内部応力と、CuK α 線を用いたX線回折による回折角2 θ (重心位置)とがほぼ対応している。酸化亜鉛を主成分とする膜の結晶系は六方晶である。本発明の熱線遮断膜の耐久性向上のためには、熱線遮断膜のCuK α 線を用いたX線回折において、六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角2 θ (重心位置)が33.88°から35.00°までの間の値、特に、34.00°から34.88°までの値であることが好ましい。回折角2 θ が34.44°以下の値は圧縮応力、34.44°以上の値は引張応力、を示す。

【0023】ZnO膜に、酸化状態でZn²⁺よりイオン半径の小さい他の元素を添加(ドーパ)する場合にも、成膜条件により異なるが、内部応力を低減できる傾向があり、かかる元素としては、Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Cr等が挙げられる。したがってこれらのうちから少なくとも1種をドーパしたZnOを主成分とする膜も、ZnO膜と同様に使用できる。ドーパ量は、Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Crのうち少なくとも1種を、Znとの合計量に対して、原子比で10%以上としても、内部応力低減効果は変わらないことが多いので、10%以下程度で十分である。このような、他の元素をドーパしたZnO膜についても、六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角2 θ (重心位置)に関して、ZnO膜と同様のことがいえる。

【0024】酸化物膜(B)の膜厚は、特に限定されないが、熱線遮断膜全体の色調、可視光透過率を考慮すると、200~700Åが望ましい。

【0025】酸化物膜(B)を酸素含有雰囲気中で反応性スパッタリングにより成膜する場合は、金属膜(A)の酸化を防ぐために、まず金属膜(A)上に酸素の少ない雰囲気中で薄い金属膜もしくは酸化不十分な金属酸化物膜を形成するのが望ましい。この薄い金属膜は、酸化物膜(B)の成膜中に酸化されて酸化物膜となる。したがって上述の酸化物膜(B)の好ましい膜厚は、かかる薄い金属膜が酸化されてできた酸化物膜の膜厚も含んだ膜厚である。本明細書において、金属膜3上に形成する酸化物膜に関しても、同様である。

【0026】酸化物膜(B)としては、高内部応力の膜と低内部応力の膜を組み合わせる2層以上の構成とした多層膜を用いることもできる。低内部応力の膜としては、成膜条件によるが、比較的、7.0 $\times 10^9$ dyn/cm²以下の内部応力の低い膜が形成しやすい。SnO₂膜が挙げられる。具体的な例としては、ZnO/SnO₂/ZnOや、SnO₂/ZnO/SnO₂のような3層系や、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnOや、SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂のような5層系、あるいは同様に交互に積層した7層系、9層系など、ZnO膜と、SnO₂膜を交互に積層したものが挙げられる。酸化亜鉛1層の膜厚は200Å以下、好ましくは180Å以下とするのがよい。特に好ましくは100Å以下として上記5層系で構成するのが望ましい。成膜時の生産性を考慮すると、各層の成膜速度に比例した膜厚に調整して全体で450Å程度の上記5層系の積層膜が好ましい。

【0027】この場合、これらの積層膜を有する酸化物膜(B)全体の内部応力は、1.1 $\times 10^{10}$ dyn/cm²以下であることが好ましい。

【0028】このように、酸化物膜(B)として高内部応力の膜と低内部応力の膜を組み合わせる2層以上の構成とした多層膜を用いる場合、合計200~700Åであることが好ましい。積層数及び1層の膜厚は、装置に応じて選べばよく特に限定されない。また、各層の膜厚がそれぞれ異なってもよい。

【0029】酸化物膜(B)1層(450Å)の内部応力、および、ガラス/ZnO(450Å)/Ag(100Å)の上に同様の酸化物膜(B)(450Å)をスパッタリング法により形成した熱線遮断膜の六方晶酸化亜鉛の(002)回折線の回折角2 θ (重心位置)と、かかる熱線遮断膜の耐湿性の関係を表2に示す。

【0030】

【表2】

特開平4-357025

	酸化物膜 (B) 450 Å		酸化物膜 (B) /Ag /ZnO/ ガラス 450 Å 100 Å 450 Å	
	材 料	内部応力 [*] (dyn/cm ²)	ZnO の002 回折線 回折角 2θ (deg.)	耐湿性
1	ZnO	1.5×10^{10}	33.78	×
2	ZnO	1.0×10^{10}	33.89	△
3	ZnO	6.3×10^9	34.10	○
4	ZnO	1.0×10^9	34.42	○
5	AlドープZnO	6.2×10^9	34.10	○
6	BドープZnO	9.5×10^9	33.89	○
7	SiドープZnO	7.8×10^9	33.99	○
8	TiドープZnO	4.6×10^9	34.21	○
9	CrドープZnO	6.1×10^9	34.12	○
10	MgドープZnO	7.9×10^9	33.99	○
11	SnドープZnO	5.7×10^9	34.18	○
12	ZnO/SnO ₂ /ZnO /SnO ₂ /ZnO	9.2×10^9	---	○

^{*} 内部応力はすべて圧縮応力

【0031】耐湿性は、50℃、相対湿度95%の雰囲気中に6日間放置するという試験を行い、評価した。

【0032】評価基準は、膜の端部付近に白濁がなく、直径1mm以上の白色斑点が現れなければ○、膜の端部付近に白濁がなく、直径1～2mmの白色斑点が現れたものを△、膜の端部付近に白濁が現れたものまたは直径2mm以上の白色斑点が現れたものを×とした。

【0033】Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Crのドープ量は、すべて、Znとの総量に対して原子比で4%である。

【0034】サンプル2は、サンプル1より、成膜時の雰囲気圧力を高くしたもの、サンプル3は、サンプル1より、成膜時の基板温度を高くしたもの、サンプル4は、成膜した後に加熱したものである。

【0035】表2より、熱線遮断膜の耐湿性は、膜材料や、単層、多層によらず、内部応力や、ZnOの(002)回折線の回折角2θ(重心位置)によることがわかる。

【0036】酸化物膜(B)以外の酸化物膜2の材料は、特に限定されない。ZnO、SnO₂、TiO₂、これらの2種以上を含む積層膜、これらに他の元素を添加した膜等が使用できるが、さらに、生産性を考慮すると、ZnO膜、SnO₂膜、ZnOとSnO₂とを交互に2層以上積層させた膜、Al、Si、B、Ti、Sn、Mg、Crのうち少なくとも一つをZnとの総量に対し合計10原子%以下添加したZnO膜が好ましい。

【0037】色調、可視光透過率を考慮すると、酸化物

膜2は200Å～700Åであることが望ましい。積層膜の場合、合計200Å～700Åであればよく、それぞれの層の膜厚は限定されない。

【0038】特に、酸化物膜、金属膜、酸化物膜、金属膜、酸化物膜、という5層構成、あるいは5層以上の膜構成の熱線遮断膜の場合、最外層の酸化物膜(B)以外の酸化物膜2の内部応力は 1.1×10^{10} dyn/cm²以下であることが望ましい。

【0039】本発明における金属膜3としては、Ag膜、またはAu、Cu、Pdのうちの少なくとも一つを含むAgを主成分とする膜などの、熱線遮断性能を有する膜が使用できる。金属膜3は、かかる熱線遮断性能を有する金属膜の他に、各種の機能を有する金属層を有していてもよい。例えば、熱線遮断性能を有する金属膜と酸化物膜(B)や酸化物膜2との間の接着力を調整する金属層や、熱線遮断性能を有する金属膜からの金属の拡散防止機能を有する金属層等が挙げられる。

【0040】これらの機能を有する金属層を構成する金属の例としては、Zn、Al、Cr、W、Ni、Tiや、これらのうち2種以上の金属の合金等が挙げられる。

【0041】これらの金属層を含む金属膜3全体の膜厚としては、熱線遮断性能及び可視光透過率等との兼ね合いを考慮して、50Å～150Å、特に100Å程度が適当である。

【0042】

【実施例】(実施例1) 直流スパッタリング法により、

特開平4-357025

ガラス基板上に、 $Ar:O_2 = 2:8$ の 6.5×10^{-3} Torrの雰囲気中で、AlをZnとの総量に対してAlを3.0原子%含む金属をターゲットとして、AlドーブZnO膜を450Å形成し、次いで、Arのみの 6.5×10^{-3} Torrの雰囲気中で、Agをターゲットとして、Ag膜を100Å形成し、次いで雰囲気を変えずに、AlをZnとの総量に対して3.0原子%添加した金属をターゲットとして、20Å程度のごく薄いAlドーブZn膜を形成し、最後に、 $Ar:O_2 = 2:8$ の 6.5×10^{-3} Torrの雰囲気中で、AlをZnとの総量に対して3.0原子%添加した金属をターゲットとして、上記Ag膜上にAlドーブZnO膜を形成した。

【0043】AlドーブZnO膜の成膜中に、AlドーブZn膜が酸化雰囲気中で酸化されてAlドーブZnO膜となったので、Ag膜上に形成されたAlドーブZnO膜の総膜厚は、450Åであった。成膜中の基板温度は室温、スパッタ電力密度は、AlドーブZnO膜の成膜時には 2.7 W/cm^2 、Ag膜の成膜時には、 0.7 W/cm^2 であった。

【0044】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnOの(002)回折線の回折角 2θ （重心位置）は 34.12° であった。同様の条件で作製したAlドーブZnO膜1層（450Å）の内部応力は $6.2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

【0045】上記熱線遮断膜について、 50°C 、相対湿度95%の雰囲気中に6日間放置するという耐湿試験を行った。耐湿試験後の外観は、ごく微小の斑点は見られたものの、目立った白色斑点及び白濁は観察されず良好であった。耐湿試験後の膜表面のSEM写真において、膜表面に、ひびわれ、しわ、剝離はほとんど観察されなかった。

【0046】上記熱線遮断膜を形成したガラスを、膜を内側に、プラスチック中間膜を介してもう1枚のガラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガラスについても同様の耐湿試験を行った。耐湿試験14日目でも白濁や斑点は全く生じていなかった。

【0047】（実施例2）RF（高周波）スパッタリング法により、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、AlドーブZnO膜をそれぞれ450Å、100Å、450Åの膜厚で、順次積層させて、熱線遮断膜を作成した。ターゲットは、それぞれ、ZnO、Ag、Al₂O₃を含むZnO（ZnO 98重量%、Al₂O₃ 2重量%）を用い、Arガスによりスパッタリングを行った。スパッタ圧力は 1.8×10^{-3} Torr、基板温度は室温、RFスパッタ電力密度は 3 W/cm^2 であった。

【0048】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnOの(002)回折線の回折角 2θ （重心位置）は 34.00° であった。上記と同様の条件で作製したAlドーブZnO膜の内部応力は 6.2×10^9

dyn/cm^2 であった。以上の膜について、上記実施例1と同様の耐湿試験を行った。試験後の膜は、ごく微小の斑点は存在するが、目立った白色斑点及び白濁は見られず、耐湿性は良好であった。

【0049】（実施例3）上記実施例2と同様の方法により、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/ガラスという膜構成のLow-E膜を作製した。Agは100Å、Agとガラスの間のZnOは450Å、Agの上のZnOおよびSnO₂膜はいずれも90Åであった。ZnO及びAgはZnO及びAgターゲットをArガスでスパッタリングし、SnO₂はSnO₂ターゲットをArとO₂との混合ガスでスパッタリングして得た。スパッタ圧力、基板温度、ZnO及びAg成膜の際のスパッタ電力は上記実施例と同様である。SnO₂成膜の際はスパッタ電力密度は 1 W/cm^2 、 $Ar:O_2$ ガス流量比は8:2であった。

【0050】上記と同様の条件で作製した、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO膜の内部応力は $9.2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であった。ここで得た熱線遮断膜の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0051】（実施例4）上記実施例3と同様の方法により、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/ガラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100Å、ZnOおよびSnO₂膜はいずれも1層90Åであった。ターゲット及びスパッタリングガス、スパッタ圧力、基板温度、パワー密度は実施例3と同様であった。

【0052】この条件で作製した、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO膜の内部応力は $9.2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であった。得られた熱線遮断膜の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0053】（実施例5）上記実施例2と同様の方法により、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、ZnO膜をそれぞれ450Å、100Å、450Åの膜厚で、順次積層させた。ターゲットは、ZnO、Agを用い、Arガスによりスパッタリングを行った。スパッタ圧力、基板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様である。成膜後の膜をN₂雰囲気中400°Cで1時間加熱処理を行った。

【0054】加熱処理後の熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnO(002)回折線の回折角 2θ （重心位置）は 34.42° であった。この熱線遮断膜の耐湿性は、上記実施例と同様良好であった。

【0055】（比較例1）上記実施例と同様の方法により、ガラス基板上にZnO膜、Ag膜、ZnO膜をそれぞれ450Å、100Å、450Åの膜厚で、順次積層させた。ターゲットは、ZnO、Agを用い、Arガスによりスパッタリングを行った。スパッタ圧力、基板温度、スパッタ電力密度は実施例2と同様である。

特開平4-357025

【0056】得られた熱線遮断膜をX線回折法で調べたところ、ZnO(002)回折線の回折角 2θ (重心位置)は 33.78° であった。この条件で作製したZnO膜の内部応力は $1.5 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ であった。

【0057】耐湿試験後の熱線遮断膜は、全面がうすく白濁しており、直径1mm以上のはっきりした白色斑点もかなり見られた。耐湿試験後のSEM写真によれば、膜表面全体にわたって、ひびわれがひろがっており、膜の破損が著しいことがわかった。

【0058】上記熱線遮断膜を形成したガラスを、膜を内側に、プラスチック中間膜を介してもう1枚のガラス板と積層して合わせガラスとした。かかる合わせガラスについても同様の耐湿試験を行った。耐湿試験14日目には白濁や斑点がはっきり認められた。

【0059】(実施例6) Zn, Sn, Agの金属ターゲットをそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン雰囲気中で直流スパッタリング法により、SnO₂膜、ZnO膜は酸素含有雰囲気中で反応性直流スパッタリング法により、ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/ガラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100Å、ZnO、SnO₂はいずれも1層90Åであった。かかる熱線遮断膜付きガラスの可視光線透過率は86%、エミッシビリティは0.06であった。

【0060】この熱線遮断膜付きガラスを1規定の塩酸に浸漬するという耐酸性試験を行った。浸漬後2分までは変化がなかったが、3分後には、膜の端から一部茶色っぽく変色しはじめ、5分後には、膜の一部に剥離している部分が見られた。

【0061】(比較例2) Zn, Agの金属ターゲットをそれぞれ用いて、Ag膜はアルゴン雰囲気中で直流スパッタリング法により、ZnO膜は酸素含有雰囲気中で反応性直流スパッタリング法により、ZnO/Ag/ZnO/ガラスという膜構成の熱線遮断膜を作製した。Agは100Å、ZnOは450Åであった。かかる熱線

遮断膜付きガラスの可視光線透過率は86%、エミッシビリティは0.06であった。

【0062】この熱線遮断膜付きガラスを1規定の塩酸に浸漬するという耐酸性試験を行った。浸漬直後から膜が剥離し始め、5分後には、熱線遮断膜が全部ガラスから剥離し、消失した。

【0063】

【発明の効果】本発明による熱線遮断膜は、耐湿性および耐酸性が著しく改善されている。このため、単板での取扱が容易になると考えられる。また単板での室内長期保存が可能になる。さらに、自動車用、建築用熱線遮断ガラスの信頼性向上につながる。また、合わせガラスとした際にも中間膜が含有している水分によって劣化することがないので、自動車用、建築用等の合わせガラスの耐久性が向上する。

【0064】本発明の熱線遮断膜は、金属膜を有しているため、熱線遮断性能とともに導電性もある。したがって、本発明の熱線遮断膜は、この導電性を利用して、種々の技術分野に使用できる。例えば、エレクトロニクス分野においては、電極として(太陽電池の電極などにも使用できる)。また、通電加熱窓においては、発熱体として、窓や電子部品においては、電磁波遮蔽膜として、使用できる。場合によっては、本発明の熱線遮断膜は、基体の上に、各種の機能を有する膜を介して形成することもできる。このような場合には、本発明の熱線遮断膜の各膜の最適膜厚を選択するなどにより、その用途に応じて、光学性能を調節できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による熱線遮断膜をガラス上に形成した熱線遮断ガラスの一例の断面図

【符号の説明】

- 1 基体
- 2 酸化物膜
- 3 金属膜
- 4 酸化物膜(B)